Ueber die

# Chlorphosphine des Dimethyl-o-toluidins und Dimethylanilins.

---

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

**Alfred Schwindt**

aus Karlsruhe (Baden).

---

**Rostock.**

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

gewidmet

vom Verfasser

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0016

# Einleitung.

Die gesättigten Phosphorverbindungen, welche in der anorganischen Chemie bekannt sind, ermöglichen es nicht einerseits wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit, andererseits wegen ihrer ausserordentlich schweren Flüchtigkeit, bequem aus der molekularen Grösse dieser Verbindungen auf die wirkliche Valenz des Phosphors zu schliessen. Die wenigen leicht flüchtigen Körper wie das Phosphorpentafluorid und Phosphoroxychlorid sind ebenfalls dazu wenig geeignet. Die erstere Verbindung ist nur schwer zugänglich und die Dampfdichte derselben nur schwierig zu bestimmen, da sie das Glas angreift, die letztere lässt mehrere Constitutionsformeln wie z. B. $P\begin{matrix}OCl\\Cl_2\end{matrix}$ zu. Man hat desswegen seine Zuflucht zu den sog. anorganisch-organischen, Verbindungen genommen, welche durch Verkettung von organischen Radikalen mit den Elementen der anorganischen Chemie resultieren, und befähigt sind, vermöge ihrer Stabilität sich zur Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen besser zu eignen. Auf diese Weise ist z. B. durch Darstellung und Untersuchung der beiden isomeren Verbindungen $(C_6H_5)_3PO$ und $C_6H_5O \cdot P(C_6H_5)_2$ die Valenz

des Phosphors und die Constitution des Phosphoroxychlorids festgestellt.

Diese anorganisch-organischen Verbindungen sind daher in mehrfacher Hinsicht von Interesse und in neuerer Zeit eingehend untersucht.

Auch die vorliegende Arbeit, welche ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis unternahm, verfolgt den Zweck die Kenntniss derselben zu erweitern und zwar durch nähere Untersuchungen derjenigen aromatischen Phosphorverbindungen, welche im aromatischen Rest stickstoffhaltige Radikale enthalten und zum Theil mit den neuerdings von Michaelis und dessen Schülern dargestellten n-Phosphinen isomer sind. Es sei mir zunächst gestattet eine Übersicht über derartige bisher dargestellte Körper zu geben.

Von A. Michaelis und dessen Schülern wurden leicht aus Phosphenylsäure [1]), Diphenylphosphinsäure [2]) und Triphenylphospinoxyd [3]) respective dessen beständigerem Hydroxyd durch Behandeln mit Salpetersäure die entsprechenden Nitroverbindungen, und durch Reduktion derselben die Amidoverbindungen erhalten.

So erhielten Michaelis und Benzinger [4]) 1877 durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von reiner Phosphenylsäure mit gewöhnlicher rauchender Salpetersäure im Verhältnis 1:7 im zugeschmolzenen Rohr auf 110 °,

Nitrophosphenylsäure $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\PO(OH)_2\end{cases}$;

eine in Wasser (mit gelber Farbe), Alkohol und

[1]) Berichte 11, 885
[2]) Berichte 21, 1508.
[3]) Annalen 229, 305.
[4]) Annalen 188, 275; Berichte 8, 501.

Aether leicht lösliche, schön krystallisierte Säure vom Schmp. 132°, die über 200° erhitzt explodiert.

Eine Amidophosphenylsäure $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\PO(OH)_2\end{cases}$ wurde von Benzinger durch Reduktion der Nitrophosphenylsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten; sie bildet weisse Nadeln und löst sich in Salzsäure, während sie in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwer oder gar nicht löslich ist. Auf 280° erhitzt zersetzt sie sich. Beim Diazotieren der Amidophosphenylsäure resultierte eine Salpetersäure-Diazophosphenylsäure

$$C_6H_4\begin{cases}N=N-NO_3\\PO(OH)_2\end{cases}.$$

Dargestellt wurde die Säure indem die in Salpetersäure gelöste Amidophosphenylsäure zum Sieden erhitzt, und dann salpetrige Säure eingeleitet wurde. Der Schmelzpunkt ist 188°. Wenig über denselben hinaus erhitzt, explodiert die Substanz unter Feuerscheinung.

Michaelis und Dörken[1]) erhielten 1888 die Dinitrodiphenylphosphinsäure $(C_6H_4NO_2)_2PO(OH)$ durch allmähliches Eintragen von Diphenylphosphinsäure in ein Gemisch von concentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure; sie bildet einen gelben krystallinischen Körper, der bei 268° schmilzt. Durch Reduktion wurde die Diamidodiphenylphosphinsäure $(C_6H_4NH_2)_2PO(OH)$ erhalten. Schmp. 276°.

1885 wurde von Michaelis und von Soden[2]) das Trinitrotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4NO_2)_3PO$ erhalten indem das Triphenylphosphinhydroxyd allmählich in ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen wurde. Die Verbindung, welche sich fast allen Lösungsmitteln gegenüber sehr

[1]) Berichte 21, 1505.
[2]) Annalen 229, 324.

indifferent verhält, bildet schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 242°. Auch hier bewirkten Zinn und Salzsäure Reduktion zu der Amidoverbindung Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4NH_2)_3PO$; dasselbe krystallisiert in rötlich gefärbten Blättchen, welche bei 258° schmelzen.

Die von Maecker erhaltene Chlorphenylphosphinsäure wurde 1894 von Eifler[1]) in die Nitrosäure übergeführt, wobei es genügte in rauchender Salpetersäure zu lösen und die Lösung auf dem Wasserbade zu concentrieren.

Die so erhaltene

Nitrochlorphosphenylsäure $C_6H_3\begin{cases}Cl\\NO_2\\PO(OH)_2\end{cases}$

zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Nitrophosphenylsäure. Schmp. 166° bis 168°. Durch Reduktion der Nitrosäure wurde in schönen Nadeln die

Amidochlorphosphenylsäure $C_6H_3\begin{cases}Cl\\NH_2\\PO(OH)_2\end{cases}$

erhalten, welche bei 255° bis 260° schmilzt und sich dabei gleich zersetzt. Durch Diazotierung wurde hier, die der Diazophosphenylsäure entsprechende Verbindung nicht erhalten.

Entsprechend den angeführten Phenylverbindungen wurden von Schülern von A. Michaelis auch Tolyl- und Xylylverbindungen erhalten.

So erhielt Piper[2]) 1893 eine Nitro-p-Tolylphosphinsäure und eine Nitro-o-Tolylphosphinsäure Die beiden Säuren wurden aus der entsprechenden Tolylphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure dargestellt. Die

Nitro-p-tolylphosphinsäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3(_1)\\NO_2(_2)\\PO(OH)_2(_4)\end{cases}$

[1]) Dissertation. Rostock 1894.
[2]) Dissertation. Rostock 1893.

schmilzt bei 189° und löst sich in Wasser leichter als die

Nitro-o-tolylphosphinsäure $C_6H_3$ < $CH_3(1)$, $PO(OH)_2(2)$, $NO_2(4)$

welche bei 174° schmilzt. Aus den beiden Mononitrotolylphosphinsäuren wurden die Amidosäuren durch Reduktion dargestellt; einen bestimmten Schmelzpunkt zeigten dieselben nicht. Auch hier gelang es nicht durch Einwirkung von salpetriger Säure eine Diazotolylphosphinsäure darzustellen.

Durch Erhitzen von 1 Teil p-Tolylphosphinsäure mit 5 Teilen Schwefelsäure und 10 Teilen Salpetersäure erhielt Piper eine Dinitro-p-tolylphosphinräure

$C_6H_2$ < $CH_3(1)$, $NO_2(2)$, $PO(OH)_2(4)$, $NO_2(6)$

Sie bildet gelbe Krystalle und schmilzt bei 251°.

Dinitroditolylphosphinsäuren wurden bis jetzt noch nicht dargestellt.

Trinitro-p-tritolylphosphinoxyd $(C_6H_3CH_3NO_2)_3PO$ wurde von Ohm[1]) 1890 durch allmähliches Eintragen von p-Tritolylphosphinoxyd in Salpeterschwefelsäure erhalten. Schmp. 153°. Das durch Reduktion des Nitrokörpers erhaltene Triamido-p-tolylphosphinoxyd $(CH_3C_6H_3NH_2)_3PO$ schmilzt bei 235°.

Weller[2]) erhielt 1887 durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α m-Xylylphosphinsäure sehr leicht 2 isomere α m-Nitroxylylphosphinsäuren $C_6H_2NO_2\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3PO\overset{4}{(OH)}_2$, welche dieselbe Krystallform zeigen. Die bei 182° schmelzende Säure ist in

---

[1]) Dissertation. Rostock 1894.

[2]) Dissertation. Rostock 1888. Berichte 21, 1494,

Wasser weniger löslich, als die bei 100° schmelzende Säure, wodurch die beiden getrennt wurden.

Die

β m-Nitroxylylphosphinsäure

$C_6H_2NO_2\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3PO(\overset{5}{O}H)_2$

konnte aus einem, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die β Säure, die sich leicht oxydiert, entstandenen Gemisch von Nitrosäure und Toluphosphinsäure $C_6H_3COOHCH_3PO(OH)_2$ von Weller nicht getrennt werden.

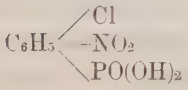
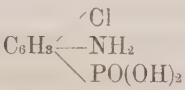
Beim Zusatz von rauchender Salpetersäure zu p-Xylylphosphinsäure erhielt Weller eine

p-Nitroxylylphosphinsäure $C_6H_2NO_2\overset{1}{C}H_3\overset{4}{C}H_3PO(OH)_2$ die bei 224° schmilzt.

Vergleicht man die bis jetzt bekannten Nitrophosphinsäuren, so findet man, dass sich die Xylylphosphinsäuren am leichtesten nitrieren lassen; sie bilden sich schon durch Eindampfen der Phosphinsäure mit rauchender Salpetersäure. Etwas schwieriger ist die Einführung der Nitrogruppe bei den Tolylphosphinsäuren. Am schwierigsten ist die Nitrierung der Phosphenylsäure, da dieselbe mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°-110° erhitzt werden muss. Auch die durch Eintritt von Chlor in den Benzolrest entstandene Chlorphenylphosphinsäure liess sich entsprechend leicht nitrieren.

Bei stärkerem Erhitzen der Nitro- und Amidosäuren findet Explosion statt.

Nachfolgend habe ich die bis jetzt bekannten, hierher gehörigen Phosphinsäuren zusammengestellt.

| Nitrosäuren | Amidosäuren | Diazosäuren |
|---|---|---|
| **Phenylverbindungen.** | | |
| $C_6H_4<^{NO_2}_{PO(OH)_2}$<br>Nitro-phosphenylsäure.<br>Schmp 132°. | $C_6H_4<^{NH_2}_{PO(OH)_2}$<br>Amido-phosphenylsäure zersetzt sich. | $C_6H_4<^{N=N-NO_3}_{PO(OH)_2}$<br>Salpetersäure-Diazophosphenyl-säure.<br>Schmp. 188°. |
| $(C_6H_4NO_2)_2PO(OH)$<br>Dinitrodiphenyl-phosphinsäure.<br>Schmp. 268°. | $(C_6H_4NH_2)_2PO(OH)$<br>Diamidodiphenyl-phosphinsäure.<br>Schmp. 276°. | — |
| $(C_6H_4NO_2)_3PO$<br>Trinitrotriphenyl-phosphinoxyd.<br>Schmp. 242°. | $(C_6H_4NH_2)_3PO$<br>Triamidotriphenyl-phosphinoxyd.<br>Schmp. 258° | — |
|  <br>Nitrochlor-phosphenylsäure.<br>Schmp. 166°—168°. |  <br>Amidochlor-phosphenylsäure.<br>Schmp. 255°—260°. | Nicht erhalten. |
| Nitrosäuren | Amidosäuren | Diazosäuren |
| **Tolylverbindungen.** | | |
| $C_6H_3{}^{1}CH_3{}^{2}NO_2{}^{4}PO(OH)_2$<br>Nitro-p-tolyl-phosphinsäure.<br>Schmp. 191°. | $C_6H_3{}^{1}CH_3{}^{2}NH_2{}^{4}PO(OH)_2$<br>Amido-p-tolyl-phosphinsäure<br>Schmp. 270°—290°. | Nicht erhalten. |
| $C_6H_3{}^{1}CH_3PO(OH)_2{}^{2}{}^{4}NO_2$<br>Nitro-o-tolyl-phosphinsäure.<br>Schmp. 174°. | $C_6H_3{}^{1}CH_3PO(OH)_2{}^{2}{}^{4}NH_2$<br>Amido-o-tolyl-phosphinsäure.<br>Schmp. 280°—300°. | — |
| $C_6H_2{}^{1}CH_3{}^{2}NO_2{}^{4}PO(OH)_2{}^{6}NO_2$<br>Dinitrotolylphosphin-säure.<br>Schmp. 251°. | — | |

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_2NO_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{P}O(OH)_2$<br>2 isomere α m-Nitroxylylphosphinsäuren.<br>Schmp. 182° und 100°. | — | — |
| $C_6H_2NO_2\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{5}{P}O(OH)_2$<br>β m-Nitroxylylphosphinsäure. | — | — |
| $C_6H_2NO_2\overset{1}{C}H_3\overset{4}{C}H_3PO(OH)_2$<br>p-Nitroxylylphosphinsäure.<br>Schmp. 224°. | — | |

In den bisher genannten stickstoff- und phosphorhaltigen Verbindungen wurde der stickstoffhaltige Komplex stets zuletzt eingeführt. Andrerseits gelingt es aber auch aus Stickstoffbasen — so aus Diaethylanilin und Methylbenzylanilin u. s. w. durch Einwirkung von $PCl_3$ Körper darzustellen, die beide Elemente enthalten.

Diaethylanilin[1]) mit Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid längere Zeit erhitzt lieferte

Diäthylamidophosphenylchlorid $C_6H_4\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\PCl_2\end{cases}$;

eine ölige Flüssigkeit. Auf dieselbe Weise wurde aus Methylbenzylanilin das Methylbenzylamidophosphenylchlorid $Cl_2PC_6H_4N(CH_3)C_7H_7$ als ein schwach rötliches Oel erhalten. Aus dem Chlorid wurde die krystallinische phosphinige Säure $H_2O_2PC_6H_3N(CH_3)C_7H_7$ erhalten. Sie schmilzt bei 96°. Auch das Chlorid des Aethylbenzylanilins $Cl_2PC_6H_4N(C_2H_5)C_7H_7$ wurde erhalten, als ein Oel. Ferner lieferte auf die angegebene Art das Methyldiphenylamin das Methyl-

[1]) Annalen 260, 34.

phenylamidophosphenylchlorid $Cl_2PC_6H_4N(CH_3)C_6H_5$; ein hellgelbes dickes Oel. Auch hier wurde durch Zersetzung mit Natronlauge leicht die phosphinige Säure resp. deren Natronsalz erhalten. Eine grössere Anzahl von Derivaten wurde von Michaelis und Schenk[1]) von dem Dimethylanilin dargestellt und untersucht. Die Einführung von Chlorphosphin geschah auf die bereits angegebene Art, indem ein Gemisch von Phosphortrichlorid mit Dimethylanilin mit Aluminiumchlorid 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde. Das vollständig gereinigte Dimethylamidophosphenylchlorid

$$C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ PCl_2 \end{cases}$$

bildet dünne, schwach gelbe Tafeln, die bei etwa 66° schmelzen. Dieselben sind in reinem Petroleumaether sehr schwer, in Aether etwas leichter, in Benzol und Phosphorchlorür leicht löslich. In festem Zustand an der Luft zerfliessend, ist das Clorid in Lösung sehr empfindlich gegen die geringste Menge Feuchtigkeit. Von Wasser wird das Chlorid sofort unter erheblicher Wärmeentwicklung zersetzt, indem sich ein intensiver, phosphorähnlicher Geruch verbreitet. Die für das Chlorid angegebene Formel wurde von Schenk nach der von Michaelis und Graeff[2]) angegebenen Darstellungsweise aromatischer Chlorphosphine bestätigt, indem er Quecksilberdimethylanilin auf Phosphorchlorür einwirken liess. Es wurde so auch nachgewiesen, dass sich im Dimethylamidophosphenylchlorid der Phosphor- und Stickstoffkomplex in der Parastellung zu einander stehen. Sehr gut charakterisiert sind bei den von Michaelis und Schenk dargestellten Verbindungen die der phosphorigen Säure entsprechenden phosphinigen

[1]) Annalen. 260. 2.
[2]) Annalen 181, 280.

Säuren, während die Phosphinsäuren, welche sich aus den Chlorphosphinen der aromatischen Kohlenwasserstoffe leicht erhalten lassen und sämmtlich gut krystallisieren, nur schwierig darzustellen sind.

So wurde aus dem Bleisalz die Dimethylamidophosphenylige Säure $H_2PO_2C_6H_4N(CH_3)_2$ leicht als schön krystallisierender Körper erhalten. Schmp. 162°.

Die Dimethylamidophenylphosphinsäure

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\PO(OH)_2\end{cases}$$

wurde durch Oxydation des dimethylamidophosphenyligsauren Natrons mittelst Quecksilberchlorid am leichtesten erhalten. Schmp. 133°.

Sehr beständige Verbindungen sind die durch Ersetzung der beiden Cl-atome durch Kohlenwasserstoffreste gebildeten tertiären Phosphorbasen, welche alle sehr leicht Jodalkyle addieren. Michaelis und Schenk stellten die folgenden drei tertiären Phosphorbasen dar:

$$C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\P(CH_3)_2\end{cases}, \qquad C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\P(C_2H_5)_2\end{cases}$$

$$\text{und } C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2\\P(C_6H_5)_2\end{cases}.$$

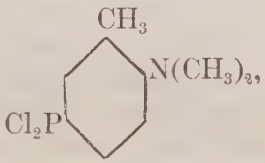
Die beiden ersten Verbindungen werden durch Einwirkung der entsprechenden Zinkalkyle erhalten; die zuletzt angeführte Base mittelst Chorbenzol und Natrium.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis versuchte ich im Dimethylamidophosphenylchlorid an Stelle der beiden Cl-atome Piperidin einzuführen, was mir auch gelang, indem ich eine sehr schön krystallisierende Verbindung erhielt, welche im zweiten Teil der vorliegenden Abhandlung näher beschrieben ist.

# Experimenteller Teil.

## Derivate des Dimethyl-o-toluidins.

Wie sich der Rest des Phosphorchlorürs $PCl_2$ leicht in Dimethylanilin einführen liess, so war auch anzunehmen, dass dies beim Dimethyl-o-toluidin möglich ist. Es wurde denn auch die Verbindung




welche in der vorliegenden Abhandlung beschrieben ist, erhalten.

Da von Michaelis und Schenk, wie ich bereits in der Einleitung erwähnte, die Formel für das aus dem Dimethylanilin gebildete Chlorphosphin genau festgestellt ist, so steht es wohl ausser allem Zweifel, dass sich aus dem Dimethyl-o-toluidin die genau entsprechende Verbindung, welcher obige Formel zukommt, bildete, weshalb denn auch von einem genauen Nachweis für die Formel des Dimethyl-o-toluidinchlorphosphins abgesehen wurde. Es konnten aus dem letzteren die bei der entsprechenden Verbindung des Dimethylanilins erhaltenen Körper ebenfalls zum grössten Teil dargestellt werden. Im Allgemeinen zeigen die Derivate des Dimethyl-o-

toluidins fast dieselben Eigenschaften wie die Derivate des Dimethylanilins.

### Dimethyl-o-toluidinchlorphosphin

(m-Methyl-p-dimethylamidophosphenylchlorid),

$Cl_2PC_6H_3CH_3N(CH_3)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 100 gr Phosphorchlorür mit 80 gr Dimethyl-o-toluidin gemischt und circa 20 gr frisch sublimiertes Aluminiumchlorid[1]) in kleinen Portionen unter Abkühlung hinzugebracht.

Nachdem sich das Aluminiumchlorid so ziemlich gelöst hat, erhitzt man 6 bis 8 Stunden auf dem Sandbad am Rückflusskühler zum Sieden. Nach 6 bis 8 stündigem Erhitzen wird die Masse dickflüssig, und ist die Reaktion beendet. Zur Trennung des Dimethyltoluidinchlorphosphins aus dem dickflüssigen, braunroten Einwirkungsprodukt wurde die Masse mit wasserfreiem, unter 100° siedendem Petroleumaether so lange ausgeschüttelt bis derselbe klar blieb und der Rückstand fast fest war. Um das Dimethyltoluidinchlorphosphin vollständig aus der Masse heraus zu schaffen, wurde dieselbe noch einige Mal am Rückflusskühler mit wasserfreiem Benzol kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem der Petroleumaether resp. das Benzol im Wasserbad abdestilliert ist, hinterbleibt ein rötlich-gelbes Oel, welches bald zu sehr schön ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen von Dimethyl-o-toluidinchlorphosphin erstarrt. Da durch die geringsten Mengen von Feuchtigkeit eine weisse, flockige Masse aus-

[1]) Auf gutes Aluminiumchlorid ist besonders zu achten, da die Ausbeute wesentlich davon abhängt.

geschieden wurde, mussten alle Operationen unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt ausgeführt werden.

Zur vollständigen Reinigung der Verbindung wurde das Rohprodukt wieder mit Benzol aufgenommen. Um das Benzol vollständig zu entfernen, wurde dasselbe im Vacuum abdestilliert. Sobald die letzten Spuren von Benzol entfernt sind, wird das Chlorid unter Bildung einer rotbraunen, krystallinischen Masse fest. Die krystallinische Masse wurde im Vacuum, in einem Schwanzkölbchen fraktioniert. Hierbei wurde eine gelblich-weisse krystallinische Masse, die sich in dem Schwanz des Kölbchens festsetzte, erhalten. Das Dimethyltoluidinchlorphosphin ist auch bei vermindertem Druck nicht ganz unzersetzt destillierbar. Die Fraktion wurde im Graphitbad ausgeführt, wobei sich, nachdem der grössere Teil überdestilliert war, der Rückstand unter Gasentwicklung zersetzte.

Der Siedepunkt des Chlorids liegt bei 40 mm Druck etwa bei 250°.

Die Ausbeute aus 100 gr Phosphorchlorür und 80 gr Dimethyl-o-toluidin betrug nach dem Ausschütteln mit Petroleumäther und Behandeln mit Benzol etwa 20 gr.

Das Dimethyl-o-toluidinchlorphosphin, $Cl_2PC_6H_3CH_3N(CH_3)_2$, ist in jeder Beziehung der entsprechenden Dimethylanilin-Verbindung sehr ähnlich. Es bildet gelblich-weisse Krystalle, die bei etwa 100° schmelzen. Das Chlorid ist in Petroleumaether und Aether schwer löslich, in Benzol leicht löslich. Es zerfliesst auch an der Luft, und ist ebenfalls gegen jegliche Spur von Feuchtigkeit ausserordentlich empfindlich. Wie bereits erwähnt wurde, trübt sich die Lösung schon beim Umgiessen unter Ausscheidung einer weissen, flockigen Masse. Wasser zersetzt das

Chlorid sofort, wobei Wärmeentwicklung auftritt. Nach dem Verdampfen des Wassers hinterbleibt auch hier ein dickes schwach gelb gefärbtes Oel.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit und der grossen Empfindlichkeit des Chlorids gegen Feuchtigkeit, wurde bei der Analyse nur die Chlorbestimmung ausgeführt, und zwar in der Weise, dass das Chlorid in alkoholischer Natronlauge gelöst, mit Salpetersäure übersättigt, und nach der gewöhnlichen Methode mit Silbernitrat gefällt wurde.

Ich erhielt so folgende Zahlen:

I. 0,5341 gr lieferten 0,6541 AgCl.
II. 0,5312 gr lieferten 0,6450 AgCl.

| Berechnet für: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $Cl_2PC_6H_3CH_3N(CH_3)_2$ | I. | II. |
| Cl = 30,08 % | 30,49 % | 30,24 % |

**Metamethyl-paradimethyl-amidophosphenylige Säure.**
$H_2PO_2C_6H_3CH_3N(CH_3)_2$.

Der Versuch diese Säure rein zu erhalten gelang nicht vollständig, da sowohl bei der Darstellung direkt aus dem m-Methyl-p-dimethylamidophosphenylchlorid, als auch bei der Darstellung aus dem Bleisalz die Säure in einer zähen schmierigen Masse eingebettet war, aus welcher sie nicht völlig rein erhalten werden konnte.

Zur Darstellung der Säure wurde das weiter unten beschriebene, aus dem Natriumsalz der Säure erhaltene reine Bleisalz in absolutem Alkohol gelöst. Die heisse Lösung wurde einige Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltriert und das Filtrat dann eingedampft. Die zurückbleibende, bräunlich gelbe, schmierige Masse, wurde bis zur vollständigen Erhärtung in den Exsiccator gestellt. Beim Behandeln mit Wasser löste sich die Masse unter Ausscheidung eines gelblich-weissen sehr voluminösen Pulvers, welches

in Natronlauge löslich war und mit Salzsäure wieder ausfiel. Es liess sich auch aus der in Natronlauge gelösten Masse das Bleisalz wieder ausfällen.

**Salze der m-Methyl-p-dimethylamidophosphenyligen Säure.**

Natriumsalz
$NaHPO_2C_6H_3CH_3N(CH_3)_2$.

Dieses Salz wurde als eine klare, dickflüssige, braunrote Masse erhalten, welche sowohl direkt aus dem Chlorphosphin des Dimethyl-o-toluidins wie auch aus der festen Masse, welche beim Ausschütteln des durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Dimethyl-o-toluidin entstandenen Produktes mit Petroleumaether und Benzol hinterbleibt, gewonnen wird.

Das durch Zersetzen des m-Methyl-p-dimethylamidophosphenylchlorids und Eindampfen erhaltene Oel wird mit Natronlauge versetzt. Das ausgeschiedene Dimethyl-o-toluidin wird durch Schütteln mit Aether entfernt. Nachdem man eingedampft hat wird der Rückstand mehrere Mal mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Der oben erwähnte Rückstand des Einwirkungsproduktes von Phosphorchlorür auf Dimethyl-o-toluidin enthält ausser salzsaurem Dimethyltoluidin, entstanden durch die während der Reaktion gebildete Salzsäure, eine Doppelverbindung von Chloraluminium und m-Methyl-p-dimethylamidophosphenylchlorid. Nach dem Zersetzen des Rückstandes mit Wasser setzt man Natronlauge zu, wobei ausser freiem Dimethyltoluidin das Natriumsalz entsteht. Das freie Dimethyltoluidin wird durch Schütteln mit Aether entfernt, oder besser mittelst Wasserdämpfen vollständig abdestilliert. Nachdem man eingedampft hat wird die Masse mit heissem Alkohol ausgezogen

und filtriert. In das alkoholische Filtrat leitet man alsdann einen kräftigen Strom von Kohlensäure, um das überschüssige Natron zu entfernen. Von dem eventuell gebildeten kohlensauren Natrium wird abfiltriert und dann eingedampft. Der Rückstand wird dann noch mehrere Mal mit absolutem Alkohol ausgezogen. Schliesslich erhält man so die klare, dickflüssige, braunrote Masse, welche auf keinerlei Weise krystallinisch erhalten werden konnte. Das Natriumsalz des Dimethylanilinderivates wurde schön krystallinisch erhalten.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

### Kaliumsalz

$KHPO_2C_6H_3CH_3N(CH_3)_2$

Das Kaliumsalz, welches auf dieselbe Weise wie das Natriumsalz dargestellt wurde, hinterblieb, nachdem das überschüssige Kali ebenfalls mit Kohlensäure gefällt, und das Filtrat eingedampft war, als eine gleichfalls dickflüssige, braunrote Masse, welche auch in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

### Bleisalz

$[HPO_2C_6H_3CH_3N(CH_3)_2]_2Pb$

Setzt man zu der kalten, wässerigen Lösung des Natriumsalzes Bleiacetatlösung in möglichst geringem Ueberschuss hinzu, so fällt das Bleisalz direkt als weisses Pulver aus, das nach gutem Auswaschen mit kaltem Wasser rein ist. In Wasser ist das Salz nicht löslich, aber in Alkohol. In heissem Wasser nimmt es eine sehr zähe Consistenz an.

Die Analyse ergab:

I. 0,3106 gr lieferten 0,1547 $PbSO_4$.
II. 0,3240 gr „ 0,1616 $PbSO_4$.
III. 0,2092 gr „ 0,2807 $CO_2$ und 0,0749 $H_2O$.
IV. 0,2817 gr „ 0,1006 $Mg_2P_2O_7$.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| Pb 34,22 % | 33,96 % | 34,01 % |
| C 35,85 % | 36,10 % | — |
| H 4,32 % | 3,98 % | — |
| P 10,30 % | 9,97 % | — |

Kupfersalz

$[HPO_2C_6H_3CH_3N(CH_3)_2]_2Cu$

Das Kupfersalz fällt aus der wässerigen Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes durch Zusatz von Kupfersulfatlösung aus. Es bildet ein hellgrünes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol sich löst.

Die Analyse ergab:

I. 0,2362 gr lieferten 0,0940 $Cu(CNS)_2$
II. 0,2136 gr „ 0,0833 $Cu(CNS)_2$

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| Cu 13,73 % | 13,96 % | 13,89 % |

**Tertiäre Phosphorbasen.**

Ebenso wie die Zinkalkyle auf Dimethylamidophosphenylchlorid leicht einwirkten, so verlief auch die Reaktion bei dem m-Methyl-p-dimethylamidophosphenylchlorid in entsprechender Weise. Es liessen sich in leichter Weise die beiden Chloratome des Clorids durch Aethyl-Methyl- und Phenyl-Reste ersetzen und wurden so die Verbindung

$$P\begin{cases}C_6H_3CH_3N(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{cases}$$

$$P\begin{cases}C_6H_3CH_3N(CH_3)_2\\(CH_3)_2\end{cases}$$

$$P\begin{cases}C_6H_3CH_3N(CH_3)_2\\(C_6H_5)_2\end{cases}$$

erhalten, welche den unangenehm penetranten Geruch der Phosphine besitzen. Sie verbinden sich auch sehr leicht mit Jodalkylen.

Die Phosphine wurden nach Angabe von Michaelis zur Darstellung der Alkylderivate des Phosphenylchlorids gewonnen.

**m-Methyl-p-Phenylendimethylamindiaethylphosphin**

$(C_2H_5)_2PC_6H_3CH_3N(CH_3)_2$

Zur Darstellung wurde die berechnete Menge sowohl von Zinkaethyl, als auch des m-Methyl-p-dimethylamidophosphenylchlorid in wasserfreiem Benzol aufgenommen; mittelst Scheidetrichter wurde dann die Benzollösung des Chlorids nach und nach zu dem verdünnten Zinkaethyl zugegeben. Die ganze Operation wurde in einem Strom von getrockneter Kohlensäure ausgeführt. Bei der Einwirkung des Zinkaethyls auf das Chlorid in obiger Art tritt nur schwache Erwärmung ein, so dass es nicht nötig war den Kolben zu kühlen. Nachdem der Inhalt des Kolbens so einige Zeit gestanden hat, wird die Masse vorsichtig mit verdünnter Natronlauge versetzt, um das überschüssige Zinkaethyl als Zinkhydroxyd zu fällen. Mittelst Scheidetrichter trennt man dann das in Benzol gelöste Phosphin; trocknet es etwa einen Tag lang und destilliert dann das Benzol ab. Der Rückstand wurde dann destilliert um das Phosphin rein zu erhalten. Bei gewöhnlichem Druck zersetzt sich bei der Destillation ein grosser Teil der Verbindung, und dieselbe ist dabei nur schwer rein zu erhalten. Vollständig rein wurde das Phosphin durch mehrmalige Destillation im Vacuum im Kohlensäurestrom erhalten. Dabei ergab sich, dass bei 10 mm Druck während der Destillation

der Siedepunkt um circa 50 ° stieg, und zwar von 99 ° bis fast 150 °. Es dürfte dieser unkonstante Siedepunkt eventuell daher rühren, dass das Phosphin nicht unzersetzt destilliert.

Die Analyse ergab:

I. 0,1072 gr lieferten 0,2748 $CO_2$ und 0,0981 $H_2O$.
II. 0,1148 gr „ 0,2936 $CO_2$ und 0,1044 $H_2O$.
III. 0,1178 gr „ 6 cc. Stickstoff bei 12 ° und 760 mm Druck.

| | Berechnet: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 69,95 % | 69,89 % | 69,74 % |
| H | 9,87 % | 10,17 % | 10,09 % |
| N | 6,27 % | 6,05 % | — |

Das m-Methyl-p-Phenylendimethylamindiaethylphosphin bildet eine klare, schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit von sehr übelm, durchdringendem Geruch. Das Phosphin hält sich längere Zeit an der Luft. Der Siedepunkt liegt bei gewöhnlichem Druck etwa bei 300 °; die Verbindung ist auch bei vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar; bei — 16 ° C. erstarrte sie noch nicht.

**m - Methyl - p - Phenylendimethylamindiaethylmethylphosphoniumjodid,** $JCH_3 = P\begin{cases} C_6H_3CH_3N(CH_3)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{cases}$

Zur Darstellung wurden die berechneten Mengen des Phosphins und Methyljodid direkt zusammen gebracht. Die Einwirkung ist eine ziemlich heftige. Das gelbe Oel, welches sich hierbei bildet und bald krystallinisch erstarrte, wurde weiter mit Aether behandelt, und derselbe dann verdunstet. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende ölige Rückstand wurde in der Kältemischung allmählich sehr schön krystallinisch. Zur Reindarstellung des

Jodids wurde dasselbe in möglichst wenig Alkohol gelöst und zur Krystallisation in eine Kältemischung gesetzt.

Die Verbindung bildet sehr schöne, schwach gelb gefärbte Krystalle, welche sehr hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

Die Analyse ergab:

I. 0,2341 gr lieferten 0,1493 Ag J
II. 0,2371 gr „ 0,1516 „ J

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| J 34,79 % | 34.04 % | 34,19 %. |

Setzt man zu der alkoholischen Lösung der Verbindung feuchtes Silberoxyd hinzu, so erhält man nach dem Verdunsten des Filtrats das Hydroxyd als eine schöne krystallinische Verbindung, die leicht Kohlensäure aus der Luft aufnimmt.

$$CH_3OHP\begin{matrix}C_6H_3CH_3N(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Durch Zusatz von Salzsäure zu dem Hydroxyd erhält man das Chlorid ebenfalls sehr schön krystallinisch.

$$CH_3ClP\begin{matrix}C_6H_3CH_3N(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Behandelt man das Chlorid mit Platinchlorid so fällt das Platindoppelsalz als gelbes Pulver aus.

$$[CH_3ClP(C_2H_5)_2C_6H_3CH_3N(CH_3)_2]_2PtCl_4.$$

**m-Methyl-p-Phenylendimethylamintriäthyl-phosphoniumjodid.**

$$J(C_2H_5)_3PC_6H_3CH_3N(CH_3)_2.$$

Bei der Einwirkung von Jodaethyl auf das Diaethylphosphin trat kaum Wärmeentwickelung ein, auch war dieses Jodid nicht so leicht zu erhalten wie das Methyljodid. Beim Behandeln und Erwärmen mit Aether scheidet sich die Verbindung erst als

dickes, gelbes Oel aus, das nach dem Verdunsten des Aethers und Behandeln mit Alkohol in einer Kältemischung, ebenfalls in Krystallen erhalten wurde, und sich ganz entsprechend wie die Methylverbindung verhielt.

**m-Methyl-p-Phenylendimethylamindimethylphosphin.**

Das Zinkmethyl wirkte genau in solcher Weise wie das Zinkaethyl auf das Chlorid ein, nur dass dabei etwas stärkere Wärmeentwicklung auftrat. Die ganze Operation wurde ebenso wie bei der Darstellung der Aethylverbindung ausgeführt.

Das m-Methyl-p-Phenylendimethylamindimethylphosphin oder m-Methyl-p-Tetramethylamidophenylphosphin ist eine klare, schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, deren Geruch wohl als noch intensiver als der der Aethylverbindung bezeichnet werden darf. Das Phosphin ist an der Luft nicht so lange beständig wie die Aethylverbindung. Es ist auch bei vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Der Siedepunkt liegt bei 15 mm Druck bei 70°. In eine Kältemischung gebracht wurde es bei — 16° noch nicht fest.

Jodmethyl wirkt sehr heftig, Aethyljodid etwas weniger stark auf die unverdünnte Base ein. Analog den Jodiden der Aethylverbindung wurden auch hier mit Methyl- und Aethyljodid krystallinische Verbindungen erhalten, welche sich wie die Jodide der Aethylverbindung verhalten.

Die Analyse des m-Methyl-p-Tetramethylamidophenylphosphins ergab:

I. 0,1443 gr lieferten 0,3564 $CO_2$ und 0,1225 $H_2O$.
II. 0,1372 gr „ 0,3565 $CO_2$ und 0,1216 $H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| C | 67,69 % | 67,43 % | 67,39 % |
| H | 9,23 % | 9,43 % | 9,35 % |

**m-Methyl-p-Phenylendimethylamindiphenylphosphin,** $(C_6H_5)_2PC_6H_3CH_3N(CH_3)_2$.

Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie die entsprechende Verbindung des Dimethylanilins erhalten. Zur Darstellung wurde 1 Mol. m-Methyl-p-dimethylamidophosphenylchlorid in Benzol gelöst und mit 2 Mol. Monochlorbenzol versetzt. Zu der Lösung fügt man etwa das anderthalbfache der berechneten Menge Natrium in Scheiben, oder besser als Band hinzu. Alsdann erhitzt man so lange am Rückflusskühler, bis das Natrium vollständig zerfallen ist. Die Benzollösung giesst man dann von dem zerfallenen Natrium ab und zieht dieses noch einigemal mit heissem Benzol aus. Durch Zusatz von mässig concentrierter Salzsäure zu der Benzollösung, und Schütteln im Scheidetrichter, wird das Phosphin dem Benzol entzogen. Zur Klärung wird die salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die aetherische Lösung wird mit Aetzkali getrocknet und der Aether abdestilliert, wobei das Phosphin rein als gelbes Oel hinterbleibt.

Das Phosphin, welches man auch als m-Methyl-p-Dimethylamidotriphenylphosphin bezeichnen kann, bildet ein bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges gelbes Oel, das schon bei geringer Erwärmung dünnflüssig wird. In einer Kältemischung wird die Verbindung unter Trübung fast fest, jedoch nicht krystallinisch. In Aether und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, ebenso in concentrierter Salz-

säure, aus welcher Lösung sie schon durch Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden wird.

Die Analyse ergab:

I. 0,1322 gr lieferten 5,4 cbcm Stickstoff bei 20° und 759 mm Druck.

II. 0,1531 gr lieferten 6,1 cbcm Stickstoff bei 20° C. und 760 mm Druck.

III. 0,1210 gr lieferten 0,3487 $CO_2$ und 0,0771 $H_2O$.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | | I. | II. |
| N | 4,39 % | 4,66 % | 4,56 % |
| C | 79,00 % | 78,74 % | — |
| H | 6,90 % | 7,08 % | — |

Das Phosphin vereinigt sich leicht mit Jodalkylen, jedoch konnten keine krystallinische Verbindungen erhalten werden. Löst man das sich durch Einwirkung von Methyljodid auf das Phosphin bildende Oel in Alkohol und setzt zu dieser Lösung Aether, so fällt das Jodid als weisses Pulver aus, das sich aber nach kurzer Zeit wieder löst.

# Ueber die Einwirkung von Piperidin auf Dimethylamidophosphenylchlorid.

Das von Michaelis und Schenk, nach der bereits angeführten Methode, dargestellte Dimethylamidophosphenylchlorid, $Cl_2PC_6H_4N(CH_3)_2$, ein Derivat des Dimethylanilins, stellte ich auf die gleiche Weise dar.

**Dimethylamidodipiperidinphenylphosphin,**
$(C_5H_{10}N)_2PC_6H_5N(CH_3)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Mol. Dimethylamidophosphenylchlorid in Benzol gelöst und zu dieser Lösung allmählich 4 Mol. Piperidin hinzugefügt. Die Einwirkung des Piperidins auf das Chorid geht hierbei unter ziemlich starker Wärmeentwicklung vor sich, unter Ausscheidung von salzsaurem Piperidin. Man filtriert dann von dem salzsauren Piperidin ab und verdunstet das Benzol; es hinterbleibt hierbei ein dickes, gelbes Oel, welches nach mehrstündigem Stehen im Exsiccator allmählich vollständig krystallinisch erstarrt. Die so gebildete Krystallmasse enthält neben dem Phosphin noch überschüssiges Piperidin. Zur Reinigung wird die Masse in wasserfreiem Aether gelöst. Aus der klaren Lösung scheidet sich das Piperidin als kohlensaures Piperidin, welches ein weisses Pulver bildet, sehr leicht an der Luft aus. Nachdem durch Filtration

das weisse Pulver entfernt ist, lässt man den Aether langsam an der Luft verdunsten; hierbei scheidet sich die Piperidinverbindung in sehr schönen, klaren, tafelförmigen Krystallen aus. Zur vollständigen Reinigung wird die Verbindung noch mehrere Mal aus Aether umkrystallisiert und durch Aufpressen auf eine poröse Thonplatte getrocknet.

Das Dimethylamidodipiperidinphenylphosphin, welches man auch als p-Phenylendimethylamindipiperidinphosphin bezeichnen kann, bildet eine bei 74° schmelzende krystallinische Verbindung, welche sich in Alkohol und Aether leicht löst. Die Verbindung ist gegen Feuchtigkeit der Luft ziemlich empfindlich.

Die Analyse ergab:

I. 0,1282 gr lieferten 14,8 cbcm Stickstoff bei 22° und 758 mm Druck,

II. 0,1244 gr lieferten 15,2 cbcm Stickstoff bei 23° und 759 mm Druck,

III. 0,1602 gr lieferten 0,4011 gr $CO_2$ und 0,1363 gr $H_2O$.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| N 12,61 % | 13,03 % | 12,95 % |
| C 68,48 % | 68,33 % | |
| H 9,61 % | 9,46 % | |

**p-Phenylendimethylamindipiperidinmethylphosphoniumjodid,**

$$JCH_3 = P\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ (C_5H_{10}N)_2 \end{cases}.$$

Mit Jodalkylen vereinigt sich das Phosphin leicht.

Setzt man zu dem p-Phenylendimethylamindipiperidinphosphin Jodaethyl hinzu, und behandelt das sich bildende Oel mit Aether, so erhält man eine

weisse, schmierige Masse. Nachdem man den Aether abgegossen und noch einige Mal mit Aether ausgewaschen hat, löst man die Masse in Wasser. Nach dem Verdunsten des Wassers erhält man das Jodid als gelbes Oel, welches sich nicht krystallinisch erhalten liess.

Durch Zusatz von feuchtem Silberoxyd zu dem Jodid erhält man das Hydroxyd und daraus mittelst Salzsäure das Chlorid. Das durch weiteren Zusatz von Platinchlorid zu erwartende Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden, sondern bei längerem Stehen der Lösung bildete sich in sehr schönen Krystallen das Chlorid $ClCH_3(C_5H_{10}N)_2PC_6H_4N(CH_3)_2$.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinen verehrten Lehrern Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. Töhl für die erwiesene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.